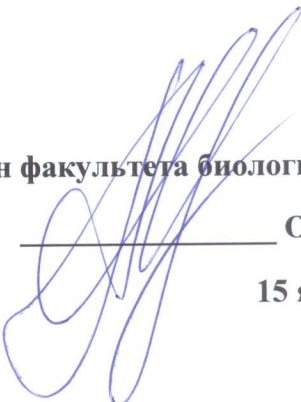


МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования**

«Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова»

 Утверждаю
Декан факультета биологии и экологии

О.А. Маракаев
15 января 2022 г.

**ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ
В АСПИРАНТУРУ**

ПО ГРУППЕ НАУЧНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ 1.4. ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ:

1.4.3 ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1.4.4 ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ярославль 2022

**Программа вступительного экзамена в аспирантуру
по направлению подготовки
04.06.01 Химические науки**

Физическая химия

Введение

Предмет физической химии, ее разделы.

Химическая термодинамика

Что такое химическая термодинамика? Феноменология. Дедуктивность. Место среди других теорий (квантовая механика, статистическая физика). Основные понятия: система, окружающая среда, фаза, гомогенная и гетерогенная системы, компонент, "независимый компонент". Виды изоляции системы. Система открытая, закрытая, изолированная, и т.д. Интенсивные и экстенсивные параметры. Температура, объем, давление, число молей. Плотности. Идея равновесия. Эмпирическая температура. Газовый термометр, абсолютная температура.

Термические и калорические уравнения состояния. Идеальный газ. Физический смысл модели. Графики давление - объем при постоянной температуре и объем - температура при постоянном давлении. Производные - термические коэффициенты. Отклонения от идеальности. Уравнение Ван-дер-Ваальса, его параметры. График давление-объем. Критическая точка в уравнении Ван-дер-Ваальса. Закон соответственных состояний. Уравнения состояния для жидкостей и газов.

Первый закон термодинамики в открытой и закрытой системах. Работа расширения. Потерянная работа. Другие виды работы. Электрическая работа. Теплота. Внутренняя энергия. Функции пути и функции состояния. Работа и теплота в различных процессах для идеального газа. Изохора, изобара, изотерма, адиабата. Расширение против внешнего давления, которое меньше внутреннего. Теплота при постоянном давлении и при постоянном объеме. Энтальпия. Теплоемкости. Связь между теплоемкостями при постоянном давлении и постоянном объеме. Внутренняя энергия и энтальпия, как функции давления и температуры и температуры и объема. Закон Гесса. Теплоты химических реакций при постоянном давлении и постоянном объеме. Теплоты сгорания. Теплоты образования. Теплоты растворения. Стандартизация. Простые вещества. Калориметрия. Зависимость теплот химической реакции от температуры. Закон Киркгофа. Зависимость теплот реакции от давления. Пересчеты теплот реакций с помощью теплоемкостей. Теплоемкости, как функции температуры.

Второй закон термодинамики. Энтропия, как функция состояния. Связь с приведенной теплотой. Расчеты приведенной теплоты для различных процессов в идеальном газе. Равновесность и обратимость. Примеры обратимых и необратимых процессов. Принцип возрастания энтропии. Неравенство Клаузиуса. Производство энтропии. Второй закон термодинамики, различные его формулировки.

Статистическая трактовка понятия энтропии. Связь энтропии с теплоемкостью. Объединенное уравнение 1-ого и 2-ого законов. Системы с постоянным и переменным числом молей. Однородные функции. Теорема Эйлера. Внутренняя энергия, как однородная функция объема, энтропии и числа молей. Химический потенциал.

Термодинамические потенциалы. Преобразование Лежандра. Потенциалы, как результат преобразования Лежандра внутренней энергии. Условия равновесия, записанные через различные потенциалы. Четыре потенциала и уравнения Максвелла. Связь потенциалов друг с другом. Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Максимальная работа и максимальная полезная работа. Энергия Гиббса в естественных и "неестественных" переменных.

"Однородность" внутренней энергии и уравнение Гиббса- Дюгема. Энтропия, как функция давления и температуры.

Третий закон термодинамики . Что происходит с энтропией, теплоемкостями, производными вблизи абсолютного нуля? Формулировка третьего закона Нернстом и Планком. Условно нулевая энтропия.

Химическое равновесие. Химическая переменная. График зависимости энергии Гиббса и энергии Гельмгольца от химической переменной при постоянных температуре и давлении. Условие химического равновесия. Способы записи химического потенциала для идеального газа, смеси идеальных газов, реального газа, компонента в жидком и твердом растворе. Стандартные состояния "чистое вещество" и "бесконечно разбавленный раствор". Фугитивность, активность, коэффициенты активности и фугитивности. Подсчет изменения энергии Гиббса при переходе от реагентов к продуктам. Константа равновесия. Изотерма химической реакции. Константы равновесия K_c и K_x для газовых реакций. Связь констант друг с другом. Примеры химических равновесий. Равновесия в растворах. Изменение константы равновесия при переходе от растворителя к растворителю. Гетерогенные химические равновесия.

Зависимость константы равновесия от температуры и давления. Уравнение изобары химической реакции. Определение энтальпий и энтропий химической реакции методами второго и третьего законов. Расчет констант равновесия при помощи справочника. Приведенные потенциалы. Справочник Глушко. Практические расчеты.

Фазовые равновесия. Условия фазового равновесия (вывод для систем с постоянными "давлением и температурой" и "объемом и энтропией") Примеры фазовых равновесий. Растворимость твердого вещества, давление насыщенного пара, определение активности через давления паров. Уравнение Клаузиуса-Клайперона. Мембранные равновесия. Вывод условия мембранного равновесия. Осмос. Эбулиоскопия и криоскопия.

Правило фаз. Степени свободы. Однокомпонентные системы. Диаграммы температура - давление для воды и серы. Фазовые переходы первого рода. Применение уравнения Клаузиуса - Клапейрона. Тройная точка. Критические точки. Фазовые переходы 2-ого рода. Уравнение Эрнфеста.

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Сечения при постоянном давлении. Простая эвтектика. Применение правила фаз в различных точках. Правило рычага.

Растворы. Основные понятия (на примере двухкомпонентных систем). Способы выражения концентрации. Функции смешения. Интегральные и парциальные величины. Мольная энергия Гиббса раствора и ее зависимость от мольной доли, соответствующая диаграмма. Связь с диаграммами состояния двухкомпонентной системы. Несмешиваемость, выпадение твердого компонента, эвтектика, механическая смесь компонентов.

Способы выражения химического потенциала. Уравнение Дюгема-Маргулеса, его интегрирование.

Диаграммы давление насыщенного пара - состав в двухкомпонентных системах. Законы Коновалова. Азеотропы. Перегонка.

Модели растворов. Идеальный раствор. Энергия Гиббса, энтальпия, энтропия смешения. Активность. Стандартное состояние-чистый компонент. Несимметричный выбор стандартных состояний. Законы Рауля и Генри, график общее давление-состав. Уравнение Вант Гоффа, уравнение Шредера.

Неидеальные растворы. Регулярный и атермальный растворы. Растворы полимеров. Модель идеальных ассоциированных растворов.

Электрохимия

Электропроводность растворов электролитов. Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты. Химическое равновесие в растворах электролитов. Формы записи химического потенциала. Средняя активность, средние коэффициенты активности. Теория Дебая-Хюккеля. Основные этапы вывода. Ионная атмосфера. Связь коэффициентов активности с ионной силой раствора. Влияние ионной силы на константы равновесия.

Удельная и эквивалентная электропроводности. Скорость движения ионов. Числа переноса. Закон Кольрауша. Закон разбавления Оствальда.

Электрофорез, релаксационные эффекты, эффекты в сильных полях.

Электрохимический потенциал. Гальвани-потенциал. Условия химического и фазового равновесия для систем с участием заряженных частиц. Неосмотическое и осмотическое

равновесия Доннана. Возникновение разности потенциалов на границе металл-раствор. Правильно разомкнутая цепь. Вывод уравнения Нернста. Связь максимальной работы химической реакции и ЭДС. Классификация электродов. Водородный электрод сравнения. Ряд стандартных электродных потенциалов. Химические цепи, концентрационные цепи с переносом и без переноса. Диффузионный потенциал. Температурная зависимость ЭДС.

Обратимые и необратимые цепи. Метод ЭДС: определение коэффициентов активности, определение рН, потенциометрическое титрование.

Статистическая термодинамика

Энтропия и вероятность. Способы подсчета вероятности. Плотность вероятности. Средние величины. Термодинамическая вероятность. Формула Больцмана. Вывод распределения Больцмана частиц по энергиям методом ячеек. Молекулярная сумма по состояниям. Учет вырожденности. Распределения Ферми-Дирака и Бозе.

Распределение частиц по скоростям. Наиболее вероятная и средняя скорости. Канонический ансамбль. Плотность вероятности для канонического ансамбля. Квазиклассическое приближение. Сумма по состояниям системы. Связь с молекулярной суммой по состояниям в случае идеального газа.

Связь суммы по состояниям с внутренней энергией, теплоемкостью и другими термодинамическими функциями. Приближение гармонический осциллятор - жесткий ротатор. Подсчет сумм по состояниям для поступательного, вращательного, колебательного движений. Электронное возбуждение. Расчет термодинамических функции в приближении гармонический осциллятор - жесткий ротатор. Расчет констант равновесия. Расчет химического потенциала компонента в идеальном разбавленном растворе.

Химическая кинетика

Основные понятия химической кинетики. Скорость реакции и скорость реакции по компоненту. Условие постоянства объема. Закон действия масс, независимость протекания химических реакций. Порядок и молекулярность. Механизм реакции. Дифференциальные уравнения для односторонних реакций первого, второго, n-ного порядков. Интегрирование уравнения для реакций первого порядка. Кинетическая кривая. Среднее время жизни. Время полупревращения. Интегрирование уравнения второго порядка. Вид кинетической кривой при различных начальных концентрациях компонентов. Способы определения порядка реакции. Интегрирование уравнения для обратимой реакции первого порядка. Сравнение с результатом, полученным из уравнений химической термодинамики. Параллельные и последовательные реакции. Анализ кинетических кривых для последовательных реакций первого порядка. Принцип Боденштейна.

Уравнение Михаэлиса - Ментен.

Экспериментальная зависимость константы скорости реакции от температуры. Уравнение Аррениуса.

Диффузия, как возможная лимитирующая стадия химического процесса.

Представление о цепных реакциях. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции. Тепловой взрыв.

Теория активных столкновений. Вывод основного уравнения для бимолекулярной реакции. Эффективный диаметр столкновений. Стерический множитель. Энергия активации, ее связь с энергией активации Аррениуса. Мономолекулярные реакции. Схема Линдемана. Зависимость эффективной константы скорости от давления в системе. Тримолекулярные реакции. Уменьшение скорости реакции с ростом температуры.

Теория активированного комплекса. Поверхности потенциальной энергии. Основные постулаты теории. Основное уравнение. Энергия активации, энтальпия и энтропия активации в уравнениях теории активированного комплекса. Связь с энергией активации Аррениуса и энергией активации из теории активных столкновений. Выражения для константы скорости простейшей бимолекулярной реакции в теории активных столкновений и активированного комплекса. Основное уравнение теории в случае мономолекулярных реакций.

Реакции с нетермической активацией. Фотохимические реакции. Закон Эйнштейна. Квантовый выход. Вывод кинетического уравнения для простейшей фотохимической реакции. Представление о гомогенном и гетерогенном катализе. Адсорбция. Адсорбционное равновесие. Изотермы адсорбции газов. Уравнение Ленгмюра для адсорбции одного или нескольких газов. Уравнение БЭТ. Адсорбция на неоднородных поверхностях.

Органическая химия

Предмет органической химии и пути ее развития. Соединения углерода, их особенности. Круговорот углерода в природе. Причины разнообразия органических соединений. Классификация органических соединений.

Теория химического строения органических соединений А.М. Бутлерова. Современное состояние теории строения органических соединений. Гибридизация атомных орбиталей углерода. Ее основные положения. Гомология. Изомерия.

Состав органических соединений. Принципы качественного и количественного анализа. Определение углерода, водорода, азота, галогенов и серы. Определение молекулярного веса.

Методы выделения и очистки вещества. Кристаллизация, возгонка, различные виды перегонки, экстракция разовая и распределительная.

Применение хроматографии в газовой и жидкой фазе для распределения и идентификации органических веществ. Хроматография в колонках, в тонком слое, на бумаге.

Электронный парамагнитный резонанс в изучении свободных радикалов. Строение, устойчивость и реакционная способность свободных радикалов.

Ультрафиолетовые спектры, их связь со строением молекулы.

Ядерный магнитный резонанс.

Инфракрасная спектроскопия.

Масс-спектрометрия.

Типы химических связей в органических молекулах. Механизм образования ковалентной связи. σ - и π -связи. Валентные состояния атома углерода.

Основы классификации органических соединений. Принципы химической номенклатуры.

Движущие силы органических реакций. Типы органических реакций. Сложные химические реакции. Обратимые реакции. Параллельные реакции. Последовательные реакции. Сопряженные реакции. Цепные реакции.

Энергия и энтропия активации. Влияние температуры на скорость химических реакций. Определение энергии активации. Кинетика реакций в растворах. Общие принципы теорий соударений, переходного состояния. Кинетика гомогенного катализа. Особенности кинетики гетерогенных реакций. Области протекания гетерогенно-каталитических процессов.

Способы исследования механизма реакций. Кинетические методы. Изотопные эффекты. Промежуточные соединения. Реакции типов S_N1 , S_N2 , $E1$, $E2$, их кинетическое и стереохимическое течение.

Карбониевые ионы. Пути образования карбониевых ионов. Прямая ионизация. Протонирование. Разложение. Перегруппировки карбониевых ионов. Карбанионы. Образование карбанионов, их стабильность, конфигурация. Карбанионы и таутомерия. Классификация реагентов - электрофильные, нуклеофильные и радикальные реагенты. Классификация реакций в органической химии: гетеролитические и гомолитические.

Корреляционный анализ в органической химии. Корреляционные уравнения. Принцип линейности свободных энергий (ЛСЭ). Уравнение Гаммета.

Физические и химические свойства алканов. Общие закономерности цепного радикального механизма. Отдельные представители, применение алканов.

Алкены (этиленовые углеводороды). Гомологический ряд, изомерия, номенклатура, способы получения. Природа кратной связи, sp^2 -гибридизация. Реакции отщепления с

образованием кратных углерод-углеродных связей, β -отщепление. Правило Зайцева. Химические свойства. Свойства α -метиленового звена, соседнего с π -связью. Механизм электрофильного присоединения галогенов к алкенам. Правило В.В.Марковникова. Индукционный эффект.

Диеновые углеводороды. Свойства диеновых углеводородов с сопряженными двойными связями. Реакции присоединения. Диеновый синтез Дильса-Альдера. Статистический и динамический эффект сопряжения. Реакции полимеризации диеновых углеводородов. Природный и синтетический каучуки.. Строение, номенклатура, применение.

Алкины. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура, способы получения. Природа тройной связи. Химические свойства алкинов.

Алициклические углеводороды. Строение, изомерия, номенклатура, способы получения, химические свойства. Конформации циклоалканов. Конформационный анализ. Теория напряжений Байера.

Ароматические углеводороды (арены). Гомологический ряд бензола, изомерия, номенклатура. Природные источники и способы получения ароматических углеводородов ряда бензола. Ароматический характер бензольного ядра. Строение бензола. Современные представления об ароматическом характере. Энергия сопряжения в бензольном цикле.

Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре. Общие закономерности и механизм этой реакции. Типы электрофильных агентов. Влияние заместителей на направление и скорость электрофильного замещения в бензольном ряду. Согласованная и несогласованная ориентация.

Полициклические ароматические соединения (дифенил, нафталин, антрацен, фенантрен). Их свойства. Понятие о небензоидных ароматических соединениях. Правило Хюккеля. Способы синтеза и характеристика ароматических свойств перечисленных систем. Отсутствие ароматических свойств у циклооктатетраена.

Нафталин. Получение. Реакции электрофильного замещения, окисления и восстановления. Соавнение свойств бензола и нафталина. Фенантрен и антрацен. Получение, химические свойства. Канцерогенные углеводороды.

Галогеналкилы. Получение, свойства, применение. Механизмы S_N1 и S_N2 . Сравнение подвижности галоида во фтор-, хлор-, бром- и иодалканах.

Алкенилгалогениды. Соединения с галогеном при двойной связи и с галогеном в аллильном положении. Получение, свойства. Причины инертности галогена при двойной связи и повышенной реакционной способности в аллильном положении.

Галогенарилы. Введение галоидов в ароматическое ядро и боковую цепь. Их свойства и применение. Реакция нуклеофильного замещения галоида в разных положениях ароматического кольца по отношению к нитрогруппе. Магнийорганические соединения и их применение в синтезах Гриньяра для получения кислот, спиртов, карбонильных соединений.

Спирты. Классификация, изомерия, номенклатура. Предельные одноатомные спирты. Физические и химические свойства в ряду гомологов и изомеров спиртов. Водородная связь. Физические и химические свойства спиртов. Свойства атома водорода в гидроксиле и свойства гидроксила спирта. Реакции окисления спиртов. Способы получения, отдельные представители. Применение спиртов.

Простые эфиры. Получение, строение, свойства, изомерия. Органические окиси, перекиси, гидроперекиси.

Многоатомные спирты. Отдельные представители, получение, свойства, отличия от одноатомных спиртов.

Фенолы. Классификация, строение, номенклатура, способы получения. Химические свойства. Применение фенолов.

Альдегиды и кетоны. Строение карбонильной группы, изомерия, номенклатура, способы получения альдегидов и кетонов. Отличая альдегидов и кетонов по химическим свойствам. Реакции окисления, конденсации и полимеризации альдегидов и кетонов, особенности

ароматических альдегидов и кетонов. Непредельные альдегиды и кетоны. Электрофильное и нуклеофильное присоединение к непредельным карбонильным соединениям.

Карбоновые кислоты жирного и ароматического рядов. Классификация, изомерия, номенклатура, способы получения, свойства одноосновных предельных кислот. Отдельные представители.

Ароматические карбоновые кислоты с карбоксилем в ядре и в боковой цепи. Способы их получения. Влияние заместителей на реакционную способность карбоксильной группы. Бензойная кислота, ее свойства в сравнении с кислотами алифатического ряда. Хлористый бензоил. Перекись и гидроперекись бензоила. Гомологи бензойной кислоты. Орто-эффект и пространственные затруднения.

Двухосновные предельные карбоновые кислоты. Строение, номенклатура, способы получения, свойства. Одноосновные и двухосновные (фумаровая, малеиновая) непредельные карбоновые кислоты. Строение, номенклатура, способы получения, свойства. Геометрическая (цис-транс) изомерия.

Сложные эфиры. Способы получения, номенклатура, свойства. Механизм реакции этерификации. Жиры, воски, фосфатиды. Состав, строение, свойства, применение. Мыла. Синтетические моющие средства.

Оксикислоты. Классификация. Оптическая изомерия. Оптическая изомерия одноосновных двухатомных кислот.

Двухосновные (трех- и четырехатомные) оксикислоты. Строение, свойства, распространение в природе. Оптическая активность органических соединений. Плоскополяризованный свет. Поляриметр. Асимметрический атом углерода. Энантиомеры, рацематы, диастереомеры, мезоформы. Методы разделения рацематов. Понятие об асимметрическом синтезе. Пространственное положение заместителей у трех- и четырехвалентного азота.

Оксикислоты (альдегидо- и кетоникислоты). Изомерия, номенклатура, способы получения. Кето-енольная таутомерия на примере ацетоуксусного эфира.

Углеводы. Их биологическое значение. Классификация углеводов. Моносахариды, их строение, кольчато-цепная таутомерия. Способы получения, физические и химические свойства моносахаридов. Альдопентозы (рибоза, дезоксирибоза, арабиноза, ксилоза). Их строение и нахождение в природе. Гексозы. Альдогексозы (глюкоза, галактоза). Их строение и нахождение в природе. Открытые и циклические формы. Понятие о гликозидах и агликонах.

Дисахариды. Понятие о восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридах. Строение мальтозы и целлобиозы. Сахароза. Лактоза. Дисахариды. Понятие о восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридах. Строение мальтозы и целлобиозы.

Крахмал, гликоген и клетчатка как отдельные представители высших полисахаридов. Фрагменты, их строение, свойства и нахождение в природе.

Органические производные серы. Меркаптаны. Диалкилдисульфиды. Тиоэфиры. Сульфокислоты. Сульфоны.

Нитрогруппа, ее строение. Алифатические нитросоединения. Свойства α -звена нитросоединений, конденсация с карбонильными соединениями.

Нитросоединения бензольного ряда. Нитрование в ядро и в боковую цепь

Амины жирного ряда Номенклатура, способы получения, строение и свойства. Роль свободной электронной пары в проявлении основных свойств аминов.

Амины ароматического ряда. Номенклатура, способы получения, строение и свойства. Отдельные представители. Понятие об ароматических diaзосоединениях и азокрасителях. Реакции diaзотирования и азосочетания. Окраска веществ и теория цветности. Индикаторные свойства азокрасителей. Связь между окраской и строением.

Аминокислоты. Классификация, строение, свойства, распространение в природе и биологическое значение.

Пептиды и природа пептидной связи. Понятие о белках, их свойства и структура. Синтетические полиамиды. Нейлон, капрон.

Общее понятие о гетероциклах. Ароматические гетероциклические системы. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом. Общие методы их синтеза, каталитические взаимопревращения. Пиррол, пирролидин, пирролин.

Пятичленные азотистые гетероциклы с несколькими атомами азота. Методы синтеза и свойства пиразола и имидазола. Понятия о триазолах и тетразолах.

Шестичленные гетероциклы с одним и двумя гетероатомами. Пиридин, его строение, свойства, распространение в природе и биологическое значение. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения в ядре пиридина, их ориентация.

Шестичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. Пиримидиновые основания (цитозин, урацил, тимин). Их строение, распространение в природе и биологическое значение.

Конденсированные системы гетероциклов. Производные пурина - аденин, гуанин, ксантин, гипоксантин и мочева кислота. Их строение, распространение в природе и биологическое значение.

Нуклеозиды, моно- и полинуклеотиды. Строение, распространение в природе и биологическое значение. Понятие о нуклеиновых кислотах.

Рекомендуемая литература

- Горшков В.И., Кузнецов. Основы физической химии. – 3-е изд. – М.: МГУ, 2006.
- Физическая химия / Под ред. К.С.Краснова. – М.: Высш. шк., 1995. – Т. 1 – 512 с. Т. 2 – 319 с.
- Физическая химия / Под ред. Б.Н. Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 472 с.
- Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. – М.: Академия, 2005. – 376 с.
- Казин В.Н., Плисс Е.М., Русаков А.И. Курс физической химии: Учебное пособие. – Ярославль: Яросл. гос. ун-т, 2011. – 236 с.
- Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. – М.: Химия, 2000. – 568 с.
- Реутов О.А. Органическая химия: учебник для вузов: в 4 ч / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин; М-во образования РФ. в 4-х ч. – 3-е изд. – Б.м.: Б.и., 2009.
- Шабаров Ю.С. Органическая химия: учебник для вузов. / Ю. С. Шабаров – 5-е изд., стереотип. – СПб.: Лань, 2011. – 847 с.
- Петров А.А. Органическая химия: учебник для вузов. / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко; под ред. М.Д. Стадничука; М-во образования РФ – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Альянс, 2012. – 622 с.